Pourquoi cuisiner dans des casseroles en cuivre?

Bac S 2009 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Partie A. Indiquer sur le schéma de l'annexe le sens du courant électrique, ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge dans les conducteurs métalliques et dans la solution.

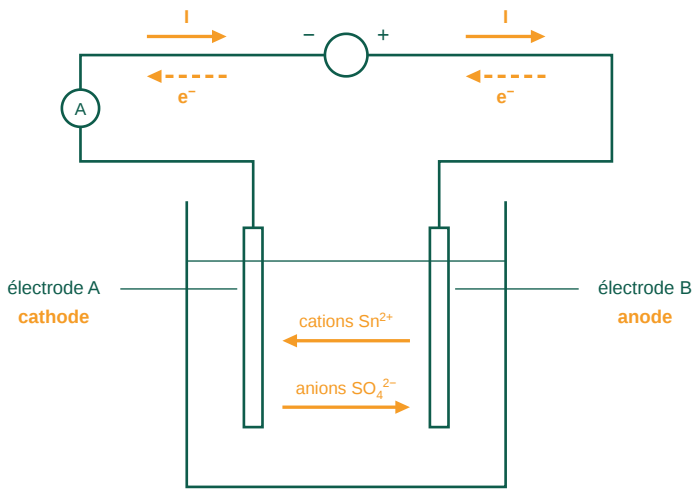
À l'extérieur du générateur, le courant I circule de la borne $+$ vers la borne $-$: il entre dans la solution par l'électrode B et en sort par l'électrode A.

Dans les fils et les électrodes, les porteurs de charge sont les électrons : ils circulent en sens inverse du courant, de la borne $-$ vers A et de B vers la borne $+$.

Dans la solution, les porteurs de charge sont les ions : les cations Sn^{2+} se déplacent dans le sens du courant (vers A), les anions SO_4^{2-} en sens inverse (vers B).

Courant de $+$ vers $-$ par le circuit ; électrons en sens inverse ; cations vers A, anions vers B.

PIÈGE
Dessiner des électrons qui traversent la solution. Aucun électron libre ne circule dans l'électrolyte : seuls les ions y assurent le passage du courant.



1.1 · Annexe complétée : courant I, électrons dans les fils, ions dans la solution

1.2 L'électrolyse est-elle une transformation spontanée ? Justifier.

Non. La transformation ne se produit que si le générateur impose le passage du courant : il fournit l'énergie électrique nécessaire. Si on retire le générateur, il ne se passe rien.

L'électrolyse est une transformation forcée, non spontanée.

COMPRENDRE
C'est l'inverse d'une pile : la pile convertit de l'énergie chimique en énergie électrique lors d'une transformation spontanée, l'électrolyseur reçoit de l'énergie électrique pour forcer une transformation.

2.1 La réaction à l'électrode A, reliée à la borne négative du générateur, est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifier. En déduire le nom de chaque électrode.

La borne $-$ du générateur envoie des électrons vers l'électrode A. Ces électrons sont consommés à la surface de A par une espèce de la solution : gagner des électrons, c'est subir une **réduction**.

L'électrode où a lieu la réduction est la cathode. À l'électrode B, des électrons sont cédés puis repartent vers la borne $+$: il s'y produit une oxydation, B est l'anode.

Réduction en A : A est la cathode ; oxydation en B : B est l'anode.

MÉTHODE
Valable pour une pile comme pour une électrolyse : cathode = réduction, anode = oxydation. On repère d'abord le sens des électrons, on en déduit la réaction, puis le nom de l'électrode.

2.2 Écrire l'équation de la réaction à l'électrode A. Le récipient à recouvrir doit-il constituer cette électrode ? Justifier.

Données utiles couple $\mathrm{Sn^{2+}(aq)\ /\ Sn(s)}$

À la cathode A, l'oxydant du couple, $\mathrm{Sn^{2+}}$, est réduit :

$$\mathrm{Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- = Sn(s)}$$

L'étain solide se forme donc à la surface de l'électrode A. Pour que le métal se dépose sur le récipient, celui-ci doit bien être l'électrode A.

$\mathrm{Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- = Sn(s)}$; oui, le récipient à étamer est l'électrode A (cathode).

2.3 Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'autre électrode (B).

L'anode B est en étain pur. Le solvant n'intervenant pas, c'est le métal de l'électrode qui est oxydé :

$\mathrm{Sn(s) = Sn^{2+}(aq) + 2\,e^-}$

COMPRENDRE
L'électrode B se consomme peu à peu : on parle d'électrolyse à anode soluble.

2.4 En déduire l'équation de la réaction globale de l'électrolyse. Comment évolue la concentration en ions $\mathrm{Sn^{2+}(aq)}$ dans la solution ?

On additionne les deux demi-équations (deux électrons échangés de chaque côté) :

$$\mathrm{Sn(s)_B + Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + Sn(s)_A}$$

Chaque fois qu'un ion $\mathrm{Sn^{2+}}$ est consommé à la cathode, un ion $\mathrm{Sn^{2+}}$ est formé à l'anode.

Bilan : transfert d'étain de B vers A ; la concentration en $\mathrm{Sn^{2+}}$ reste constante.

PIÈGE
Simplifier l'équation jusqu'à ne plus rien écrire. Il faut distinguer l'étain de l'électrode B (qui disparaît) de celui déposé sur A.

3.1 Donner l'expression de la quantité d'électricité Q qui a traversé le circuit au cours de l'électrolyse.

Données utiles $I = 0{,}250$ A, constante pendant la durée Δt

L'intensité est constante :

$Q = I \times \Delta t$, avec Q en coulombs, I en ampères et Δt en secondes.

3.2 Établir la relation entre la quantité d'électrons $n(\mathrm{e}^-)$ échangée et la quantité d'étain déposé sur le récipient.

D'après la demi-équation à la cathode, $\mathrm{Sn}^{2+}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^- = \mathrm{Sn}(\mathrm{s})$, le dépôt d'une mole d'étain consomme deux moles d'électrons.

$$n(\mathrm{e}^-) = 2\,n_{\mathrm{Sn}}$$

PIÈGE
Écrire $n_{\mathrm{Sn}} = 2\,n(\mathrm{e}^-)$. Vérifier avec une phrase : il faut deux fois plus d'électrons que d'atomes d'étain déposés.

3.3 Donner la relation entre la quantité d'électricité Q et la quantité d'électrons $n(\mathrm{e}^-)$ échangés aux électrodes.

Données utiles $F = 9{,}65 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

La constante de Faraday F est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons :

$$Q = n(\mathrm{e}^-) \times F$$

3.4 Montrer que la durée de l'électrolyse s'exprime, en fonction de la masse m_{Sn} déposée, par $\Delta t = \dfrac{2\,m_{\mathrm{Sn}}\,F}{I\,M_{\mathrm{Sn}}}$.

On égale les deux expressions de Q (3.1 et 3.3) : $I\,\Delta t = n(\mathrm{e}^-)\,F$.

Avec $n(\mathrm{e}^-) = 2\,n_{\mathrm{Sn}}$ (3.2) et $n_{\mathrm{Sn}} = \dfrac{m_{\mathrm{Sn}}}{M_{\mathrm{Sn}}}$:

$$I\,\Delta t = \frac{2\,m_{\mathrm{Sn}}}{M_{\mathrm{Sn}}}\,F$$

$\Delta t = \dfrac{2\,m_{\mathrm{Sn}}\,F}{I\,M_{\mathrm{Sn}}}$, qui est bien la relation attendue.

4.1 Calculer en $\mathrm{cm^3}$ le volume V d'étain nécessaire pour étamer la casserole.

Données utiles $D = 15$ cm ; $H = 7{,}0$ cm ; $e = 20\ \mu\mathrm{m}$; $V = S\,e$ avec $S = \dfrac{\pi D^2}{2} + 2\pi DH$

Conversion de l'épaisseur : $e = 20 \times 10^{-6}\ \mathrm{m} = 20 \times 10^{-4}\ \mathrm{cm}$.

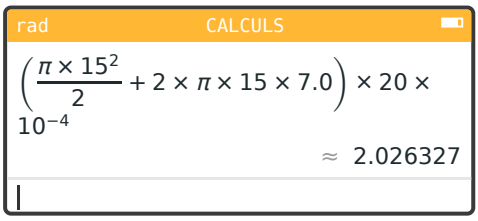
$$V = \left(\frac{\pi D^2}{2} + 2\pi DH\right) e = \left(\frac{\pi \times 15^2}{2} + 2\pi \times 15 \times 7{,}0\right) \times 20 \times 10^{-4}$$

$V = 2{,}0\ \mathrm{cm^3}$

PIÈGE
Laisser e en micromètres ou en mètres alors que D et H sont en centimètres : $1\ \mu\mathrm{m} = 10^{-4}$ cm.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données D, H et e. On garde la valeur non arrondie ($2{,}026\ \mathrm{cm^3}$) pour les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



4.2 Calculer la masse d'étain nécessaire.

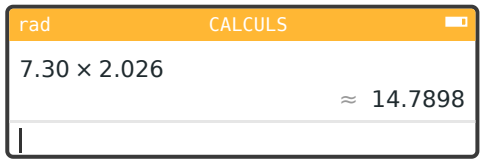
Données utiles $\rho = 7{,}30\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$; $V = 2{,}026\ \mathrm{cm^3}$ (4.1)

$\rho = \dfrac{m_{\mathrm{Sn}}}{V}$, donc $m_{\mathrm{Sn}} = \rho \times V$.

$m_{\mathrm{Sn}} = 7{,}30 \times 2{,}026 = 14{,}8$ g, à arrondir à deux chiffres significatifs comme V.

$m_{\mathrm{Sn}} \approx 15$ g

À LA CALCULATRICE



4.3 À l'aide de l'expression de la question 3.4, calculer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser ce dépôt.

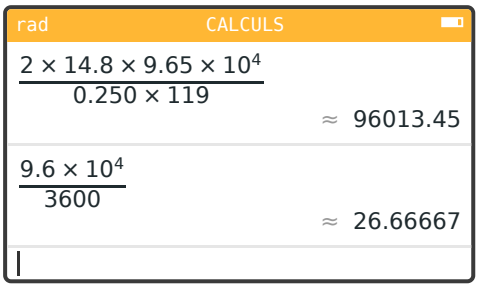
Données utiles $m_{Sn} = 14{,}8$ g (4.2) ; $M(\text{Sn}) = 119\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 9{,}65 \times 10^4\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $I = 0{,}250$ A

$$\Delta t = \frac{2\, m_{Sn}\, F}{I\, M_{Sn}} = \frac{2 \times 14{,}8 \times 9{,}65 \times 10^4}{0{,}250 \times 119} = 9{,}6 \times 10^4\ \text{s}$$

$\Delta t \approx 9{,}6 \times 10^4$ s, soit environ 27 h.

COMPRENDRE
Durée minimale, car on suppose que tous les électrons servent à réduire Sn^{2+}. Si une autre réaction se produit à la cathode, il faut plus de temps.

À LA CALCULATRICE



1.1 Partie B. Donner la demi-équation électronique associée au couple $O_2\,(g)$ / $H_2O\,(l)$.

On équilibre l'oxygène avec H_2O, l'hydrogène avec H^+, puis les charges avec des électrons :

$O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^- = 2\,H_2O\,(l)$

1.2 En déduire l'équation de la réaction globale de la formation de la rouille.

Données utiles $2\,Fe\,(s) + 4\,H_2O\,(l) = (Fe_2O_3, H_2O)\,(s) + 6\,H^+ + 6\,e^-$

Le fer est oxydé et le dioxygène est réduit. Il faut autant d'électrons cédés que captés : 12, soit l'oxydation $\times 2$ et la réduction $\times 3$.

$4\,Fe\,(s) + 8\,H_2O\,(l) = 2\,(Fe_2O_3, H_2O)\,(s) + 12\,H^+ + 12\,e^-$

$3\,O_2\,(g) + 12\,H^+ + 12\,e^- = 6\,H_2O\,(l)$

On additionne, puis on simplifie les H^+ et $6\,H_2O$:

$4\,Fe\,(s) + 3\,O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,(Fe_2O_3, H_2O)\,(s)$

MÉTHODE
Après addition, vérifier la conservation de chaque élément (Fe : 4 ; O : 8 ; H : 4 de chaque côté) et qu'il ne reste plus aucun électron.

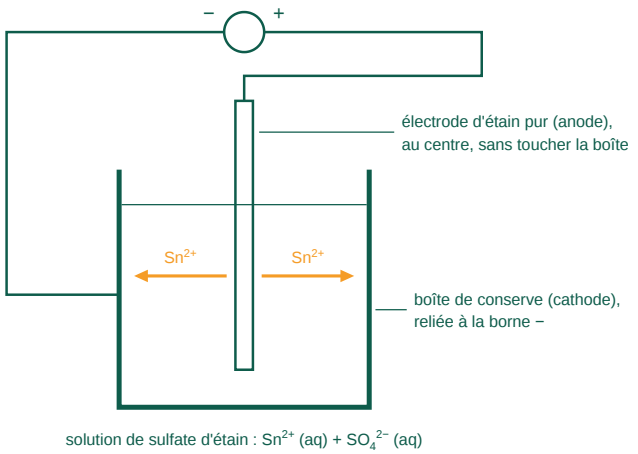
1.3 Par analogie avec l'étamage du cuivre, proposer un schéma d'électrolyse d'une boîte de conserve, pour que le dépôt d'étain soit uniforme sur la face interne de la boîte.

La boîte doit être la cathode : on la relie à la borne $-$ du générateur. On la remplit de la solution de sulfate d'étain et on plonge en son centre, sans contact avec la paroi, une électrode d'étain pur reliée à la borne $+$ (anode).

L'anode étant à égale distance de toute la paroi latérale, le dépôt est régulier sur la face interne.

Boîte reliée à la borne $-$ (cathode), tige d'étain centrale reliée à la borne $+$ (anode), solution de sulfate d'étain dans la boîte.

PIÈGE
Laisser l'électrode d'étain toucher la boîte : il y aurait court-circuit et aucun dépôt.



1.3 · Étamage de la face interne d'une boîte de conserve

2.1 Définir un acide selon Brønsted.

Un acide est une espèce chimique capable de céder un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$ (un proton).

2.2 Écrire la réaction d'un acide $\mathrm{AH\,(aq)}$ avec l'eau.

L'acide cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$\mathrm{AH\,(aq) + H_2O\,(l) = A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

2.3 Le pH d'un jus d'orange vaut $\mathrm{pH_1 = 3{,}0}$. En déduire la concentration en ions oxonium $\mathrm{H_3O^+\,(aq)}$ dans ce jus.

$[\mathrm{H_3O^+}]_1 = c^\circ \times 10^{-\mathrm{pH_1}}$ avec $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$[\mathrm{H_3O^+}]_1 = 10^{-3{,}0}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$$[\mathrm{H_3O^+}]_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
Un pH donné avec un chiffre après la virgule conduit à une concentration à deux chiffres significatifs.

2.4 Le pH d'un lait vaut $\mathrm{pH}_2 = 6{,}7$. Pour lequel des deux ingrédients l'aluminium est-il théoriquement le moins recommandé ?

Données utiles $\mathrm{pH}_1 = 3{,}0$ (jus d'orange) ; l'aluminium est très réactif vis-à-vis des acides et des bases

Le lait a un pH proche de 7 : il est presque neutre, $[\mathrm{H_3O^+}]_2 = 10^{-6{,}7} = 2{,}0 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Le jus d'orange est nettement acide : il contient environ 5×10^3 fois plus d'ions oxonium que le lait. C'est lui qui attaquerait le plus l'aluminium.

L'aluminium est théoriquement le moins recommandé pour le jus d'orange.

À LA CALCULATRICE

